

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
DOCUMENT TRANSMITTED

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

25 November 1997 (25.11.97)

International application No.

PCT/EP96/00419

International filing date (day/month/year)

01 February 1996 (01.02.96)

Applicant

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

_____ copy of the English translation of the international preliminary examination report (Article 36(3)(a))

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

F. Zotomayor

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

F. I. G. I. N. T. COOPERATION TREA

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

22 August 1996 (22.08.96)

International application No.:

PCT/EP96/00419

Applicant's or agent's file reference:

0050/45630

International filing date:

01 February 1996 (01.02.96)

Priority date:

15 February 1995 (15.02.95)

Applicant:

BRUCHMANN, Bernd et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

10 July 1996 (10.07.96)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 730.91.11

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year)

15 March 1996 (15.03.96)

Applicant's or agent's file reference

0050/45630

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/EP96/00419

International filing date (day/month/year)

01 February 1996 (01.02.96)

Priority date (day/month/year)

15 February 1995 (15.02.95)

Applicant

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

The applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to the following application(s):

Priority application No.:

19505035.5 /

Priority date:

15 Feb 1995 (15.02.95) /

Priority country:

DE

Date of receipt of priority document:

15 Mar 1996 (15.03.96)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Ingrid Hours

Telephone No.: (41-22) 730.91.11

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Patentabteilung

30 AUG. 1996

Date of mailing (day/month/year) 22 August 1996 (22.08.96)		
Applicant's or agent's file reference 0050/45630		
IMPORTANT NOTICE		
International application No. PCT/EP96/00419	International filing date (day/month/year) 01 February 1996 (01.02.96)	Priority date (day/month/year) 15 February 1995 (15.02.95)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
CA,CN,EP,JP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
None

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 22 August 1996 (22.08.96) under No. WO 96/25444

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 730.91.11
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF
THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

Date of mailing (day/month/year) 22 August 1996 (22.08.96)	IMPORTANT NOTICE
Applicant's or agent's file reference 0050/45630	International application No. PCT/EP96/00419
<p>The applicant is hereby notified that, at the time of establishment of this Notice, the time limit under Rule 46.1 for making amendments under Article 19 has not yet expired and the International Bureau had received neither such amendments nor a declaration that the applicant does not wish to make amendments.</p>	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)


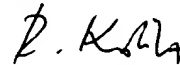
REC'D 06 SEP 1996

WIPO PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/45630	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 96/ 00419	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 01/02/1996	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/02/1995
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/78		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☐ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT)
Diese Anlagen umfassen insgesamt _____ Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:
 - I ☒ Grundlage des Berichts
 - II ☐ Priorität
 - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 10/07/1996	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 03.09.96
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Bevollmächtigter Bediensteter  R. Kolitz Tel.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.)

☒ der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung.

☐ der Beschreibung, Seite/n _____, in der ursprünglich eingereichten Fassung.
Seite/n _____, eingereicht mit dem Antrag.
Seite/n _____, eingereicht mit Schreiben vom _____.
Seite/n _____, eingereicht mit Schreiben vom _____.

☐ der Ansprüche, Nr. _____, in der ursprünglich eingereichten Fassung.
Nr. _____, in der nach Artikel 19 geänderten Fassung.
Nr. _____, eingereicht mit dem Antrag.
Nr. _____, eingereicht mit Schreiben vom _____.
Nr. _____, eingereicht mit Schreiben vom _____.

☐ der Zeichnungen, Blatt/Abb. _____, in der ursprünglich eingereichten Fassung.
Blatt/Abb. _____, eingereicht mit dem Antrag.
Blatt/Abb. _____, eingereicht mit Schreiben vom _____.
Blatt/Abb. _____, eingereicht mit Schreiben vom _____.

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

☐ Beschreibung: Seite _____.
☐ Ansprüche: Nr. _____.
☐ Zeichnungen: Blatt/Abb. _____.

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erläuterungen zur Stützung dieser Feststellung

1. FESTSTELLUNG

Neuheit	Ansprüche 1-9 _____	JA
	Ansprüche _____	NEIN
Erfinderische Tätigkeit	Ansprüche 1-9 _____	JA
	Ansprüche _____	NEIN
Gewerbliche Anwendbarkeit	Ansprüche 1-9 _____	JA
	Ansprüche _____	NEIN

2. UNTERLAGEN UND ERLÄUTERUNGEN

D1) US-A-3976622

1. Artikel 33(1) und (2) PCT:

Die vorliegende Anmeldung betrifft gemäß Ansprüchen 1-9 ein Verfahren zur Herstellung von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten durch Umsetzung von aliphatischen und cycloaliphatischen Isocyanaten (a) mit tert. Alkohol und ggf. Wasser als Biuretisierungsmittel (b) unter Anwendung eines Stabilisators (c) in einem bestimmten Temperaturbereich.

Keine der im Recherchenbericht aufgeführten Druckschriften betrifft die obengenannten Gegenstände mit allen Merkmalen. Als nächstliegend wird D1)=US-A-3976622 angesehen.

D1) offenbart ein gattungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten aus a) aliph. Isocyanaten und b) Biuretisierungsmitteln, enthält jedoch keinen Stabilisator wie er unter (c) in geltendem Anspruch 1 definiert ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

D1) offenbart die Zugabe von Monoamin als Beimischung, das jedoch nicht unter die Definition des Stabilisators (c) fällt. Das intermediär gebildete Isocyanat mit Biuretstrukturen fällt ebenfalls nicht unter die Definition des Stabilisators (c).

Die Gegenstände der Ansprüche 1-9 sind daher neu.

2. Artikel 33(1) und (3) PCT:

Als nächstliegender Stand der Technik wird D1) angesehen. Die Aufgabe der Anmeldung besteht demgegenüber darin, ein weiteres Verfahren bereitzustellen, das zu biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten führt, die während der Lagerung weniger momomeres Isocyanat zurückbilden.

Es erfolgt jedoch kein Hinweis in irgendeiner Druckschrift des Recherchenberichts auf die in der Anmeldung beschriebene Aufgabe oder deren Lösung mit allen ihren Merkmalen.

Den Gegenständen der Ansprüche 1-9 kommt daher auch erfindnerische Tätigkeit zu.

3. Artikel 33(1) und (4) PCT:

Die Ansprüche 1-9 der Anmeldung sind auch gewerblich anwendbar.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/00419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 976 622 (WAGNER ET AL) 24 August 1976 see column 2, line 19 - column 6, line 42 see column 10, line 12 - column 11, line 45; claims 1-5; examples 20B,D	1
A	DE,A,12 27 004 (BAYER) 20 October 1966 see column 1, line 28 - column 4, line 48; claim 1; examples	1
A	FR,A,1 375 463 (BAYER) 7 September 1964 see page 1, column 1, line 28 - page 2, column 2, line 2; claims	1
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 June 1996

Date of mailing of the international search report

02. 07. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/EP 96/00419

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE ✓ CHEMIKER-ZEITUNG, vol. 336, no. 3, 1994, LEIPZIG, DE, pages 185-200, XP000441642 LAAS ET AL: "ZUR SYNTHES ALIPHATISCHER POLYISOCYANATE-LACKPOLYISOCYANATE MIT BIURET-, ISOCYANURAT- ODER URETDIONSTRUKTUR" see page 185, column 1, paragraph 1 - page 192, column 2, paragraph 3</p>	1
A	<p>FR,A,1 475 617 (MOBAY) 27 February 1967 see page 1, column 1, line 23 - page 2, column 2, line 30; claims & DE,A,15 43 178 cited in the application</p>	1
A	<p>DE,A,19 31 055 (BAYER) 23 December 1970 cited in the application see the whole document</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 96/00419

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US-A-3976622	24-08-76	DE-A-	2308015	12-09-74
		AT-B-	337200	10-06-77
		AU-B-	6550474	14-08-75
		BE-A-	811074	16-08-74
		CA-A-	1024990	24-01-78
		CH-A-	585704	15-03-77
		FR-A,B	2218357	13-09-74
		GB-A-	1441882	07-07-76
		JP-A-	49134629	25-12-74
		LU-A-	69395	01-10-74
		NL-A-	7402141	20-08-74
		SE-B-	419541	10-08-81
		SE-B-	419451	03-08-81
		US-A,B	3903127	02-09-75

DE-A-1227004		FR-A-	1387756	22-05-65
		GB-A-	1043674	
		US-A-	3367956	06-02-68

FR-A-1375463	05-02-65	DE-B-	1227003	
		GB-A-	994132	
		US-A-	3284479	08-11-66

FR-A-1475617	14-06-67	DE-A-	1543178	10-07-69
		GB-A-	1044932	
		US-A-	3358010	12-12-67

✓ DE-A-1931055	23-12-70	BE-A-	752259	01-12-70
		FR-A-	2052840	09-04-71
		GB-A-	1318557	31-05-73
		NL-A-	7008796	22-12-70
		SE-B-	365508	28-03-74
		US-A-	4051165	27-09-77

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRANSLATION PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

RECEIVED

APR 02 1998

GROUP 1500

Applicant's or agent's file reference 0050/45630	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP 96/00419	International filing date (day/month/year) 01/02/1996	Priority date (day/month/year) 15/02/1995
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G18/78		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p> <p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of the invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 10/07/1996	Date of completion of this report 03/09/1996
Name and mailing address of the IPEA/ EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No

PCT/EP 96/00419

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages _____, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 96/00419

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

D1) US-A-3 976 622

1. PCT Article 33(1) and (2):

The present application relates, according to claims 1 - 9, to a method for preparing biuret-group-containing polyisocyanates by reacting aliphatic and cycloaliphatic isocyanates (a) with tertiary alcohol and optionally water as a biureting agent (b), using a stabilizer (c) in a specified temperature range.

None of the documents cited in the search report discloses the above-mentioned subject matters with all features.

D1), which is regarded as the closest document, discloses a generic method for preparing biuret-group-containing polyisocyanates from a) aliphatic isocyanates and b) biureting agents, but does not contain a stabilizer such as that defined under (c) in the present claim 1.

D1) discloses the addition of monoamine as an admixture, which does not, however, fall under the definition of the stabilizer (c). Nor does the isocyanate with biuret structures formed as an

.../...

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(Continuation of V.2)

intermediate product fall under the definition of the stabilizer (c).

The subject matters of claims 1- 9 are therefore novel.

2. PCT Article 33(1) and (3):

D1) is regarded as the closest prior art. The problem to be solved by the present invention with respect to D1) is to provide a further method for preparing biuret-group-containing polyisocyanates which re-form less isocyanate monomer during storage. There is, however, no hint in any search report document of the problem described in the application or of its solution with all its features.

Consequently, claims 1 - 9 also involve an inventive step.

3. PCT Article 33(1) and (4):

Claims 1 - 9 of the application are also industrially applicable.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :

C08G 18/78

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 96/25444**

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

22. August 1996 (22.08.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00419

(22) Internationales Anmeldedatum: 1. Februar 1996 (01.02.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 05 035.5

15. Februar 1995 (15.02.95)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-
TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUCHMANN, Bernd
[DE/DE]; Giselherstrasse 79, D-67069 Ludwigshafen
(DE); WOLFF, Stefan [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse
43, D-67117 Limburgerhof (DE); HEIDER, Wolfgang
[DE/DE]; Maconring 97, D-67434 Neustadt (DE); JÄHME,
Joachim [DE/DE]; L.v.-Heyl-Strasse 4h, D-67240
Bobenheim-Roxheim (DE); LANGER, Werner [DE/DE];
Wittelsbachstrasse 41, D-67061 Ludwigshafen (DE); RENZ,
Hans [DE/DE]; Gartenstrasse 45, D-67149 Meckenheim
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT;
D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches
Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

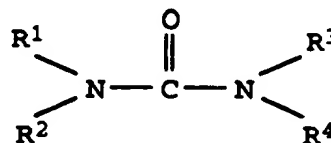
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYISOCYANATES CONTAINING BIURET GROUPS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BIURETGRUPPEN-HALTIGEN POLYISOCYANATEN

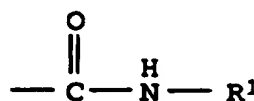
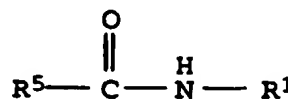
(57) Abstract

A process for producing polyisocyanates containing one or more biuret groups, by reacting a) an aliphatic or cycloaliphatic isocyanate with several isocyanate groups (isocyanate a) with b) a tertiary alcohol or a mixture of water and a tertiary alcohol (biuretting agent b) at reaction temperature of 100 to 250°C, said process being characterized in that the reaction is conducted in the presence of c) a stabiliser (c) in which there are catalytic quantities of urea, ammonia, biuret, a urea derivative of the formula (I), in which R¹, R², R³ and R⁴ are hydrogen, C₁-C₁₀ alkyl or C₅-C₁₀ aryl, or a carbonic acid amide of formula (II) in which R⁵ is C₁-C₁₂ alkyl group, in which 1, 2 or 3 hydrogen atoms may be replaced by a (III) radical.



(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, die eine oder mehrere Biuretgruppen enthalten, durch Umsetzung von a) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanat mit mehreren Isocyanatgruppen (Isocyanat a) mit b) einem tertiären Alkohol oder einer Mischung aus Wasser und einem tertiären Alkohol (Biuretisierungsmittel b) bei Reaktionstemperaturen von 100 bis 250 °C, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart c) eines Stabilisators (c), bei dem es sich um katalytische Mengen Harnstoff, Ammoniak, Biuret, ein Harnstoffderivat der Formel (I) handelt, in der R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl oder C₅- bis C₁₀-Aryl bedeuten, oder um ein Carbonsäureamid der Formel (II), in der R⁵ eine C₁- bis C₁₂-Alkylgruppe bedeutet, in der gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome durch einen Rest (III) ersetzt sind, durchführt.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung biuretgruppen-haltigen Polyisocyanaten

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, die eine oder mehrere Biuretgruppen enthalten, durch Umsetzung von

- 10 a) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanat (Isocyanat a) mit
- b) einem tertiären Alkohol oder einer Mischung aus Wasser und einem tertiären Alkohol (Biuretisierungsmittel b)

15

bei Reaktionstemperaturen von 100 bis 250°C.

Die Herstellung von biuretgruppen-haltigen Polyisocyanaten ist eine ausführlich beschriebene Reaktion (vgl. H.J. Laas et al.,

20 J. prakt. Chem. 336 (1994) 185-200).

Aus vielen Patenten ist beispielsweise bekannt, Wasser mit einem Überschuß an mehrwertigen Isocyanaten umzusetzen, wobei zunächst Harnstoffgruppen entstehen, die mit den Isocyanaten zu Biuret-

25 gruppen weiterreagieren (vgl. DE-A 1 101 394). Weil es schwierig ist, das Wasser und das Isocyanat homogen miteinander zu vermischen, werden dabei in der Praxis durch lokalen Wasserüberschuß immer mehr oder weniger große Anteile an unlöslichen polymeren harnstoffhaltigen Verbindungen erhalten, die sich im Reaktionsge-

30 fäß oder im Abgasraum abscheiden.

Die US-A 4 028 392 beschreibt ein Verfahren, bei dem man dieses Problem dadurch umgeht, daß man das Wasser in Form einer wäßrigen Lösung mit einem gegenüber Isocyanaten inerten Lösungsmittel ein-

35 setzt. Der Nachteil besteht jedoch darin, daß dabei das Lösungsmittel wieder durch Destillation vom Produkt abgetrennt werden muß.

Diese Probleme können durch das aus der DE-A 1 543 178 bekannte

40 Verfahren überwunden werden, bei dem man anstelle des Wassers einen einwertigen tertiären Alkohol, z.B. tert.-Butanol, einsetzt. Der Alkohol reagiert bei Temperaturen von mindestens 70°C mit einem Überschuß an Isocyanat zu biuretgruppen-haltigen Polyisocyanaten, wobei als Nebenprodukte ein Olefin, z.B. Isobuten,

45 und CO₂ gebildet werden, die sich leicht aus der Reaktionsmischung entfernen lassen.

2

Es wird vermutet, daß der Alkohol und das Isocyanat zunächst zu einem Urethan reagieren, das in ein Amin, CO_2 und ein Olefin zerfällt, und das Amin mit weiterem Isocyanat zu Harnstoffderivaten und dann zu biuretgruppen-haltigen Polyisocyanaten reagiert.

5

Diese Umsetzung wird bevorzugt in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt, wobei hierfür Säuren wie starke anorganische Lewis- und Brønstedt-Säuren (vgl. DE-A 1 543 178) und Salze aus stickstoffhaltigen Basen und anorganischen und/oder organischen Säuren

10 (vgl. DE-A 1 931 055) empfohlen werden.

Biuretgruppen-haltige Polyisocyanate werden vor allem in der Lackindustrie als Härtungsmittel in Lacksystemen eingesetzt, die als Bindemittel im allgemeinen Polymere mit gegenüber Isocyanaten

15 reaktiven Gruppen enthalten.

Damit die Lacksysteme nach dem Auftragen auf ein Substrat innerhalb kurzer Zeit zu Beschichtungen mit guten mechanischen Eigenschaften und einer hohen Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemika-

20

lien aushärten, ist es erforderlich, daß die biuretgruppen-haltigen Polyisocyanate einen hohen Gehalt an NCO-Gruppen und eine hohe Reaktivität gegenüber den reaktiven Gruppen der Bindemittel aufweisen.

25 Weiterhin soll der Anteil an flüchtigen Isocyanaten auch nach längerer Lagerung gering sein, damit sich die biuretgruppen-haltigen Polyisocyanate, ohne daß hierzu besondere Schutzvorkehrungen erforderlich wären, gefahrlos verarbeiten lassen. Um mit ihnen Lacksysteme herstellen zu können, die gute Verlaufseigen-

30

schaften und einen niedrigen Lösungsmittelgehalt aufweisen, werden von der Lackindustrie Produkte verlangt, die gleichzeitig eine niedrige Viskosität aufweisen. Außerdem sollen die Produkte möglichst farblos sein.

35 Die nach den bekannten Verfahren aus tertiären Alkoholen und Isocyanaten hergestellten biuretgruppen-haltigen Polyisocyanate lassen jedoch noch zu wünschen übrig, da sie eine für viele Anwendungen zu dunkle Farbe aufweisen und insbesondere nach längerer Lagerung noch erhebliche Mengen an leicht flüchtigen monomeren

40

Isocyanaten enthalten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches Verfahren bereitzustellen, nach dem sich biuretgruppen-haltige Polyisocyanate herstellen lassen, die eine helle Farbe aufweisen

45

und deren Gehalt an leichtflüchtigen Isocyanaten insbesondere nach längerer Lagerung niedrig ist.

3

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten gefunden, die eine oder mehrere Biuretgruppen enthalten, durch Umsetzung von

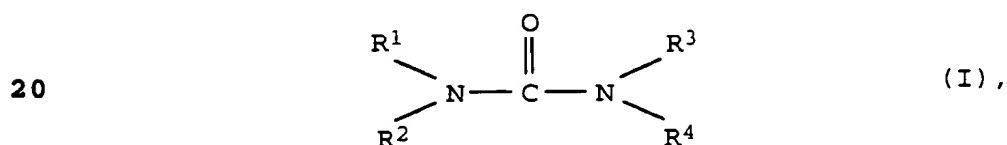
5 a) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanat mit mehreren Isocyanatgruppen (Isocyanat a) mit

b) einem tertiären Alkohol oder einer Mischung aus Wasser und einem tertiären Alkohol (Biuretisierungsmittel b)

10

bei Reaktionstemperaturen von 100 bis 250°C, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart

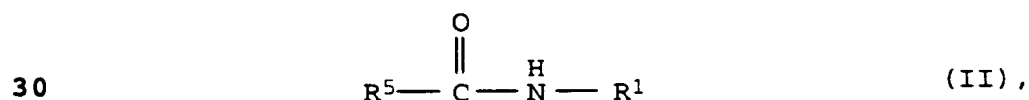
15 c) eines Stabilisators (c), bei dem es sich um katalytische Mengen Harnstoff, Ammoniak, Biuret, ein Harnstoffderivat der Formel I



in der R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl oder C₅- bis C₁₀-Aryl bedeuten, oder

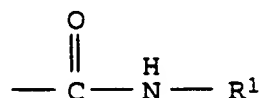
25

um ein Carbonsäureamid der Formel II



in der R⁵ eine C₁- bis C₁₂-Alkylgruppe bedeutet, in der gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome durch einen Rest

35



ersetzt sind, handelt,

40

durchführt.

Als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren kommen als Isocyanate (a) mehrwertige Isocyanate, insbesondere aliphatische und cycloaliphatische Di- und Tri-Isocyanate, die 4 bis 30 C-Atomen enthalten, in Betracht. Insbesondere zu nennen sind Diisocyanate X(NCO)₂, wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasser-

4

stoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Von besonderer Bedeutung sind hier die kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen, die industriell nach den z.B. aus
5 der DE-PS 20 05 309 und DE-OS 2 404 773 beschriebenen Verfahren durch Phosgenierung von Diaminen und nach den in der EP-B-0 126 299 (US-A-4 596 678), EP-B-0 126 300 (US-A-4 596 679), EP-A-0 355 443 (US-A-5 087 739) sowie der EP-A-0 568 782 beschriebenen phosgenfreien Verfahren (Spaltung von Biurethanen)
10 hergestellt werden.

Dies sind insbesondere 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI) sowie Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan.

15

In der Praxis von weniger großer Bedeutung, jedoch prinzipiell ebenfalls geeignet, sind als Ausgangsverbindungen Isocyanate mit 3 und mehr Isocyanatgruppen, z.B. solchen, die zusätzlich Allophanat- oder Isocyanuratgruppen enthalten. Beispiele hierfür
20 sind die entsprechenden Derivate des HDI, die durch Trimerisierung von HDI hergestellt werden (vgl. Kunststoff Handbuch, Band 7, S. 94 bis 96, 3. Auflage, 1993, Carl Hanser Verlag).

Als Biuretisierungsmittel (b) kommen insbesondere die in der
25 DE-OS 1 543 178 genannten tertiären Alkohole in Betracht, also vor allem einwertige Alkohole mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 3-Äthyl-3-pentanol, 3-Äthyl-3-nonanol, 3-Methyl-1-butyln-3-ol, 3-Methyl-1-pentyn-3-ol, 3,5-Dimethyl-1-hexyn-3-ol,
30 1-Methylcyclopentanol, 1-Methylcyclohexanol, 1-Äthylcyclohexanol, 1,1-Diphenyläthanol, 1,1,2-Triphenyläthanol und vor allem tert.-Butylalkohol. Selbstverständlich sind auch Gemische dieser Alkohole geeignet.

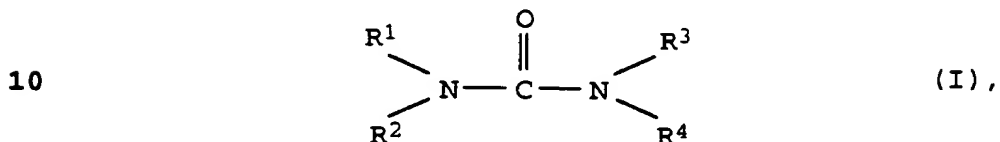
35 Zur Biuretisierung der Isocyanate (a) kann neben den tertiären Alkoholen auch Wasser in Form einer wäßrigen Lösung mit den tertiären Alkoholen eingesetzt werden. Dabei kommen vor allem Lösungen aus dem tertiären Alkohol und Wasser in Betracht, die bis zu 80, bevorzugt bis zu 40 mol-% Wasser, bezogen auf die Summe der
40 Mischungskomponenten, enthalten, weil bei diesen Mischungsverhältnissen Wasser homogen eingebracht wird und bei der Umsetzung mit den Isocyanaten (a) noch keine oligomeren und polymeren Harnstoffderivate, die aus der Reaktionsmischung ausfallen, gebildet werden.

45

5

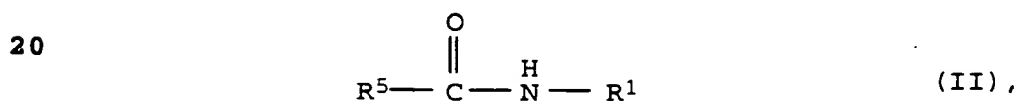
Erfindungsgemäß erfolgt die Umsetzung des Isocyanats (a) mit dem Biuretisierungsmittel (b) in Gegenwart von katalytischen Mengen eines Stabilisators (c).

- 5 Als Stabilisatoren (c) eignen sich Harnstoff, Ammoniak, Biuret, ein Harnstoffderivat der Formel I



- in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, oder C_5 - bis C_{10} -Aryl, bevorzugt Phenyl oder
15 Benzyl, bedeuten oder

ein Carbonsäureamid der Formel II



- in der R^5 eine C_1 - bis C_{12} -Alkylgruppe, bevorzugt eine C_1 - bis C_6 -Alkylgruppe bedeutet, in der gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Wasser-
25 stoffatome durch einen Rest



ersetzt sind,

durchführt.

- 35 Beispiele für geeignete Harnstoffderivate sind N-Methylharnstoff, N,N-Dimethylharnstoff, N,N'-Dimethylharnstoff, N-Ethylharnstoff, N,N-Diethylharnstoff, N,N'-Diethylharnstoff, Ethylenharnstoff sowie N-Phenylharnstoff.

- 40 Geeignete Carbonsäureamide der Formel II sind Formamid, N-Methylformamid, Acetamid, Malonsäurediamid sowie Bernsteinsäurediamid.

- Die Stabilisatoren (c) werden bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 2,0 mol-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 1 mol-%,
45 bezogen auf die Isocyanatgruppen im Isocyanat (a), eingesetzt.

6

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Herstellung des biuretgruppen-haltigen Polyisocyanats sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen.

- 5 Für die kontinuierliche Herstellung eignet sich z.B. eine aus mehreren Einzelreaktoren bestehende kontinuierlich durchflossene Reaktorkaskade.

Die diskontinuierliche Herstellung kann z.B. in einem Rührreaktor
10 vorgenommen werden.

Üblicherweise wird das Isocyanat (a) vorgelegt und das Biuretisierungsmittel (b), in dem günstigerweise der Stabilisator (c) bereits gelöst ist, zudosiert.

15

- Die Umsetzung wird bevorzugt in Substanz durchgeführt, jedoch kann zur Erniedrigung der Viskosität auch ein gegenüber Isocyanatgruppen inertes Lösungsmittel mitverwendet werden. Geeignete Lösungsmittel sind in der DE-OS 1 543 178 genannt, Dioxan,
20 Tetrahydrofuran, Triethylenglykoldiacetat, Toluol, Benzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Butylacetat, Ethylenglykol-monoethyl-ether-acetat und Methylenchlorid.

- Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen unter Normaldruck, höhere
25 Drücke von 1 bis 10 bar empfehlen sich beispielsweise bei dem Einsatz von unterhalb der bevorzugten Reaktionstemperaturen siedenden Isocyanaten (a) oder Lösungsmitteln.

- Die Reaktionszeiten betragen bei den bevorzugten Reaktionstemperaturen im allgemeinen 2 bis 5 h. Die Reaktionszeit wird dabei günstigerweise so gewählt, daß am Ende der theoretischen NCO-Wert erreicht ist. Der theoretische NCO-Wert ist der NCO-Wert, den die Reaktionsmischung aufweist, wenn die gesamte eingesetzte Menge an Biuretisierungsmittel die theoretisch zu erwartende Menge an
30 Biuretgruppen gebildet hat.

- In Folge der Umsetzung einer Isocyanatgruppe mit einem Wasser- oder tertiären Alkoholmolekül entsteht bekanntlich eine Aminogruppe, die mit zwei weiteren Isocyanatgruppen unter Bildung
40 einer Biuretgruppe abreagiert. Da als Ausgangsprodukte mehrwertige Isocyanate eingesetzt werden, erfolgt das Anwachsen der biuretgruppen-haltigen Polyisocyanate deshalb nach der Kinetik der Vernetzungsreaktionen (vgl. B. Vollmert, Grundriß der Makromolekularen Chemie, Band II, S. 247 bis 260, Vollmert-Verlag,
45 Karlsruhe, 1988), wobei jede Biuretgruppe einen Verzweigungspunkt bildet. Um die Bildung von größeren verzweigt-kettigen Assoziaten mit mehreren Verzweigungspunkten oder gar Gelbildung zu vermei-

den, empfiehlt es sich im allgemeinen, 0,5 bis 20 mol-%, bevorzugt 2 bis 10 mol-% Biuretisierungsmittel, bezogen auf die Isocyanatgruppen im Isocyanat (a), einzusetzen.

- 5 Unter diesen Bedingungen reagieren die Isocyanate (a) mit den Biuretisierungsmitteln vorwiegend zu Mischungen von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten, die als Hauptkomponente solche biuretgruppenhaltige Polyisocyanate enthalten, welche aus drei vom Isocyanat (a) abgeleiteten Einheiten mit nur einer Biuretgruppe
10 aufgebaut sind.

Im übrigen ist es durch einfache Vorversuche oder Berechnung möglich, die stöchiometrischen Verhältnisse zu ermitteln, bei denen Mischungen von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten mit dem ge-
15 wünschten mittleren Polymerisationsgrad gebildet werden.

- Im allgemeinen wird es, um Produkte, die bei der Verarbeitung keine gefährlichen Mengen an Isocyanaten freisetzen, zu erhalten, erforderlich sein, den größten Teil der unumgesetzten Isocyanate
20 (a) von den gebildeten biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten abzutrennen. Meistens werden Produkte gewünscht, deren Gehalt an den monomeren Isocyanaten (a) weniger als 1, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf die biuretgruppenhaltigen Polyisocyanate, beträgt. Die Abtrennung der Isocyanate (a) nimmt man
25 günstigerweise bei vermindertem Druck bei Temperaturen vor, die zwischen 50°C und der bei der Umsetzung gewählten Reaktionstemperatur liegen, indem man sie beispielsweise abdestilliert.

- In der Lackindustrie werden vor allem biuretgruppenhaltige Polyisocyanate, die weitgehend frei von Lösungsmitteln und den als Ausgangsstoffen eingesetzten Isocyanaten (a) sind und eine Viskosität von 2.000 bis 15.000, bevorzugt von 2.500 bis 10.000 mPa.s (gemessen bei einer Temperatur von 23°C und einem Schergefälle von 100 s⁻¹) aufweisen, gewünscht.
35

Produkte mit diesen Viskositäten werden im allgemeinen erhalten, wenn die Stöchiometrie der Ausgangsprodukte, der Isocyanate (a) und der Biuretisierungsmittel (b), wie empfohlen gewählt wird.

- 40 Die nach diesem Verfahren erhaltenen Produkte zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sie bei vergleichsweise niedriger Viskosität und niedrigem Gehalt an niedermolekularen, flüchtigen Isocyanaten, wie den als Ausgangsprodukten eingesetzten Isocyanaten (a), einen hohen NCO-Gehalt und eine hohe Reaktivität
45 gegenüber in Lacken eingesetzten Bindemitteln mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, z.B. hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten aufweisen. Besonders vorteilhaft ist, daß sich der

8

Gehalt an flüchtigen Isocyanaten auch bei längerer Lagerung der Produkte nicht erhöht und die Produkte weitgehend farblos sind.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte eignen sich insbesondere als Härter in der Lackindustrie. Die Verarbeitung dieser Härter zu Lacken und hieraus hergestellten Beschichtungen ist allgemein bekannt.

Beispiele

10

Allgemeine Herstellungsvorschrift für die biuretgruppen-haltigen Polyisocyanaten (a)

In einem 1 l-Rührreaktor wurden unter Stickstoffbedeckung 504 g (3 mol) 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI) vorgelegt und auf die in den nachstehenden Tabellen angegebene Reaktionstemperatur aufgeheizt. Anschließend wurden 14 mol-%, bezogen auf das HDI, Biuretisierungsmittel (b) und darin gelöst 0,2 mol-%, bezogen auf das HDI, des Stabilisators (c) bzw. des sauren Katalysators innerhalb von 2 min zugegeben und die Reaktionsmischung 3 h gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung an einem Dünnschichtverdampfer bei 165°C und 2,5 mbar destilliert.

Abweichend von den oben gemachten Angaben betrug die eingesetzte Harnstoffmenge bei

Beispiel 11 0,4 mol-%,
Beispiel 12 0,6 mol-% und
Beispiel 13 1,0 mol-%,
bezogen auf die HDI-Menge.

35

40

45

Tabelle 1

Bsp.	Biuretisierungsmittel (b)	Stabilisa- tor (c)	Temp. [°C]	NCO-Gehalt [Gew.-%]	Viskosität [mPa.s]	F Z [Hazen]	Monomergehalt 0 d [Gew.-%]	Monomergehalt 21 d [Gew.-%]
1	tert.-Butanol	HS	180	22,0	4.350	5	0,15	0,25
2	tert.-Butanol	Eth HS	180	22,7	2.290	10	0,20	0,41
3	t.-But.:Wasser 19:1	HS	170	22,4	3.340	7	0,08	0,22
4	t.-But.:Wasser 19:1	HS	190	22,0	6.030	10	0,10	0,21
5	t.-But.:Wasser 19:1	Eth HS	180	22,7	2.200	12	0,15	0,45
6	t.-But.:Wasser 19:1	DM HS	180	22,7	2.280	15	0,13	0,43
7	t.-But.:Wasser 4,6:1	HS	180	22,2	5.550	5	0,11	0,23
8	t.-But.:Wasser 1,8:1	HS	180	22,0	6.480	2	0,13	0,28
9	t.-But.:Wasser 1:1	HS	180	22,2	5.450	4	0,14	0,31
10	t.-But.:Wasser 0,27:1	HS	180	21,4	12.600	10	0,14	0,28
11	t.-But.:Wasser 1:1	HS	180	22,0	6.120	12	0,12	0,27
12	t.-But.:Wasser 1:1	HS	180	21,3	11.560	18	0,12	0,29
13	t.-But.:Wasser 1:1	HS	180	20,8	18.200	22	0,13	0,25
14	t.-But.:Wasser 19:1	Biuret	180	22,0	3.860	15	0,14	0,27
15	t.-But.:Wasser 19:1	Acetamid	180	22,6	3.020		0,17	0,31
16	t.-But.:Wasser 19:1	Bamid	180	22,5	3.000		0,14	0,34
17	t.-But.:Wasser 19:1	Ammoniak	180	22,0	2.340	28	0,21	0,50

Tabelle 2

Vgl.Bsp.	Biuretisierungsmittel (b)	saure Katalysatoren	Temp. [°C]	NCO-Gehalt [Gew.-%]	Viskosität [mPa.s]	F Z [Hazen]	Monomergehalt 0 d [Gew.-%]	Monomergehalt 21 d [Gew.-%]
1	tert.-Butanol	BF ₃	150	22,9	2.550	206	0,09	0,69
2	tert.-Butanol	PTSS	150	21,7	5.400	350	0,05	0,48
3	tert.-Butanol	DEHP	180	22,0	4.840	42	0,07	0,42
4	tert.-Butanol	EHS	180	22,0	4.660	38	0,09	0,42
5	tert.-Butanol	HAC	180	22,1	4.330	55	0,08	0,40
6	tert.-Butanol	-	180	22,9	2.130	44	0,09	0,53
7	t.-But.:Wasser 19:1	PTSS	180	22,0	5.550	371	0,11	0,91
8	t.-But.:Wasser 19:1	PTSS	150	21,8	5.360	256	0,03	0,49
9	t.-But.:Wasser 19:1	DEHP	180	22,4	3.800	32	0,10	0,53
10	t.-But.:Wasser 19:1	EHS	180	22,4	3.650	10	0,15	0,63
11	t.-But.:Wasser 19:1	ClAc	180	22,3	3.970	56	0,14	0,53
12	t.-But.:Wasser 19:1	-	180	22,7	2.090	32	0,12	0,61

11

Erläuterungen zu Tabelle 1 und 2

Einsatzstoffe

5

Als Biuretisierungsmittel wurden tert.-Butanol (t.-But.) und Mischungen aus tert.-Butanol und Wasser eingesetzt. Angegeben ist jeweils das Molverhältnis der Mischungskomponenten

- 10 HS = Harnstoff
Eth HS = Ethylenharnstoff
DMHS = N,N'-Dimethylharnstoff
BF₃ = Bortrifluorid als Dihydrat
PTSS = p-Toluolsulfonsäure
15 DEHP = Di-(2-ethylhexyl)phosphat
EHS = 2-Ethylhexansäure
HAC = Essigsäure
Bamid = Bernsteinsäurediamid
ClAc = Chloressigsäure
20 Ammoniak = Ammoniak als 25 gew.-%ige wäßrige Lösung

NCO-Gehalt:

Der NCO-Gehalt ist in Gew.-% angegeben und wurde nach DIN 53 185 gemessen.

25

Viskosität:

Die Angaben zur Viskosität beziehen sich auf Messungen bei 23°C und einem Schergefälle von 100 s⁻¹.

30 Farbzahl (FZ):

Die Farbzahl wurde nach DIN ISO 6271 ermittelt und ist in Hazen angegeben.

Monomergehalt:

35 Der Monomergehalt gibt die Menge an monomerem Isocyanat in Gew.-% an, die sich unmittelbar nach der Herstellung (0 d) bzw. nach 21-tägiger Lagerung bei 50°C (21 d) in dem jeweiligen biuretgruppenhaltigen Polyisocyanat befand.

40 Der Monomergehalt wurde nach DIN 55 956 gemessen.

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, die eine oder
5 mehrere Biuretgruppen enthalten, durch Umsetzung von

a) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanat mit mehreren Isocyanatgruppen (Isocyanat a) mit

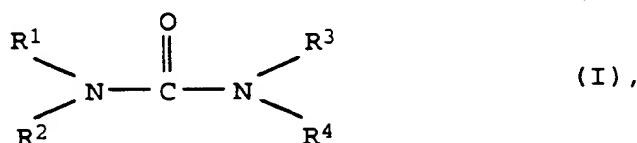
10 b) einem tertiären Alkohol oder einer Mischung aus Wasser und einem tertiären Alkohol (Biuretisierungsmittel b)

bei Reaktionstemperaturen von 100 bis 250°C, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart

15

c) eines Stabilisators (c), bei dem es sich um katalytische Mengen Harnstoff, Ammoniak, Biuret, ein Harnstoffderivat der Formel I

20



25

handelt, in der R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl oder C₅- bis C₁₀-Aryl bedeuten, oder

um ein Carbonsäureamid der Formel II

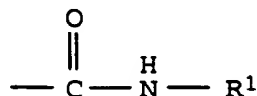
30



35

in der R⁵ eine C₁- bis C₁₂-Alkylgruppe bedeutet, in der gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome durch einen Rest

40



ersetzt sind,

durchführt.

45

13

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Isocyanat (a) ein C₄- bis C₂₀- Di- oder Triisocyanat einsetzt.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Isocyanat (a) Hexamethylen-1,6-diisocyanat einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Biuretisierungsmittel (b) einen tertiären
10 Alkohol oder Mischungen aus einem tertiären Alkohol und Wasser, die bis zu 80 mol-% Wasser, bezogen auf die Summe der Mischungskomponenten, enthalten, einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als tertiären Alkohol tert.-Butanol einsetzt.
15
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,5 bis 20 mol-% Biuretisierungsmittel (b), bezogen auf die Isocyanatgruppen im Isocyanat (a), einsetzt.
20
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,01 bis 2,0 mol-% eines Stabilisators (c), bezogen auf die Isocyanatgruppen im Isocyanat (a), einsetzt.
- 25 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einer Reaktionstemperatur von 140 bis 220°C durchführt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die Herstellung der biuretgruppen-
30 halten Polyisocyanate nicht umgesetztes Isocyanat (a) von den biuretgruppen-haltigen Polyisocyanaten bis auf einen Gehalt von weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf die biuretgruppen-haltigen Polyisocyanate, abtrennt.

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Patent Application No

PCT/EP 96/00419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 976 622 (WAGNER ET AL) 24 August 1976 see column 2, line 19 - column 6, line 42 see column 10, line 12 - column 11, line 45; claims 1-5; examples 20B,D ---	1
A	DE,A,12 27 004 (BAYER) 20 October 1966 see column 1, line 28 - column 4, line 48; claim 1; examples ---	1
A	FR,A,1 375 463 (BAYER) 7 September 1964 see page 1, column 1, line 28 - page 2, column 2, line 2; claims ---	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 5 June 1996	Date of mailing of the international search report 02. 07. 96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/00419

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE CHEMIKER-ZEITUNG, vol. 336, no. 3, 1994, LEIPZIG, DE, pages 185-200, XP000441642 LAAS ET AL: "ZUR SYNTHESE ALIPHATISCHER POLYISOCYANATE-LACKPOLYISOCYANATE MIT BIURET-, ISOCYANURAT- ODER URETDIONSTRUKTUR" see page 185, column 1, paragraph 1 - page 192, column 2, paragraph 3 ---</p>	1
A	<p>FR,A,1 475 617 (MOBAY) 27 February 1967 see page 1, column 1, line 23 - page 2, column 2, line 30; claims & DE,A,15 43 178 cited in the application ---</p>	1
A	<p>DE,A,19 31 055 (BAYER) 23 December 1970 cited in the application see the whole document -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/00419

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3976622	24-08-76	DE-A- 2308015	12-09-74
		AT-B- 337200	10-06-77
		AU-B- 6550474	14-08-75
		BE-A- 811074	16-08-74
		CA-A- 1024990	24-01-78
		CH-A- 585704	15-03-77
		FR-A,B 2218357	13-09-74
		GB-A- 1441882	07-07-76
		JP-A- 49134629	25-12-74
		LU-A- 69395	01-10-74
		NL-A- 7402141	20-08-74
		SE-B- 419541	10-08-81
		SE-B- 419451	03-08-81
		US-A,B 3903127	02-09-75
DE-A-1227004		FR-A- 1387756	22-05-65
		GB-A- 1043674	
		US-A- 3367956	06-02-68
FR-A-1375463	05-02-65	DE-B- 1227003	
		GB-A- 994132	
		US-A- 3284479	08-11-66
FR-A-1475617	14-06-67	DE-A- 1543178	10-07-69
		GB-A- 1044932	
		US-A- 3358010	12-12-67
DE-A-1931055	23-12-70	BE-A- 752259	01-12-70
		FR-A- 2052840	09-04-71
		GB-A- 1318557	31-05-73
		NL-A- 7008796	22-12-70
		SE-B- 365508	28-03-74
		US-A- 4051165	27-09-77

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/78

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,3 976 622 (WAGNER ET AL) 24.August 1976 siehe Spalte 2, Zeile 19 - Spalte 6, Zeile 42 siehe Spalte 10, Zeile 12 - Spalte 11, Zeile 45; Ansprüche 1-5; Beispiele 20B,D ---	1
A	DE,A,12 27 004 (BAYER) 20.Oktober 1966 siehe Spalte 1, Zeile 28 - Spalte 4, Zeile 48; Anspruch 1; Beispiele ---	1
A	FR,A,1 375 463 (BAYER) 7.September 1964 siehe Seite 1, Spalte 1, Zeile 28 - Seite 2, Spalte 2, Zeile 2; Ansprüche ---	1
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5.Juni 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02. 07. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE CHEMIKER-ZEITUNG, Bd. 336, Nr. 3, 1994, LEIPZIG, DE, Seiten 185-200, XP000441642 LAAS ET AL: "ZUR SYNTHESE ALIPHATISCHER POLYISOCYANATE-LACKPOLYISOCYANATE MIT BIURET-, ISOCYANURAT- ODER URETDIONSTRUKTUR" siehe Seite 185, Spalte 1, Absatz 1 - Seite 192, Spalte 2, Absatz 3 ---	1
A	FR,A,1 475 617 (MOBAY) 27.Februar 1967 siehe Seite 1, Spalte 1, Zeile 23 - Seite 2, Spalte 2, Zeile 30; Ansprüche & DE,A,15 43 178 in der Anmeldung erwähnt ---	1
A	DE,A,19 31 055 (BAYER) 23.Dezember 1970 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00419

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3976622	24-08-76	DE-A- 2308015	12-09-74
		AT-B- 337200	10-06-77
		AU-B- 6550474	14-08-75
		BE-A- 811074	16-08-74
		CA-A- 1024990	24-01-78
		CH-A- 585704	15-03-77
		FR-A,B 2218357	13-09-74
		GB-A- 1441882	07-07-76
		JP-A- 49134629	25-12-74
		LU-A- 69395	01-10-74
		NL-A- 7402141	20-08-74
		SE-B- 419541	10-08-81
		SE-B- 419451	03-08-81
		US-A,B 3903127	02-09-75
DE-A-1227004		FR-A- 1387756	22-05-65
		GB-A- 1043674	
		US-A- 3367956	06-02-68
FR-A-1375463	05-02-65	DE-B- 1227003	
		GB-A- 994132	
		US-A- 3284479	08-11-66
FR-A-1475617	14-06-67	DE-A- 1543178	10-07-69
		GB-A- 1044932	
		US-A- 3358010	12-12-67
DE-A-1931055	23-12-70	BE-A- 752259	01-12-70
		FR-A- 2052840	09-04-71
		GB-A- 1318557	31-05-73
		NL-A- 7008796	22-12-70
		SE-B- 365508	28-03-74
		US-A- 4051165	27-09-77

THIS PAGE BLANK (USPTO)